

**EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST AND ITS PRODUCTION****Publication number:** JP10216517 (A)**Publication date:** 1998-08-18**Inventor(s):** TAKESHIMA SHINICHI; YAMASHITA TETSUYA; TANAKA TOSHIKI; IGUCHI SATORU; WAKABAYASHI KATSUHIKO; KISHIDA MASAHIRO**Applicant(s):** TOYOTA MOTOR CORP; WAKABAYASHI KATSUHIKO**Classification:**

- international: B01D53/94; B01J23/42; B01J23/46; B01J33/00; B01J35/00; B01J35/10; B01J37/02; B01D53/94; B01J23/42; B01J23/46; B01J33/00; B01J35/00; B01J37/00; (IPC1-7): B01J23/46; B01D53/94; B01J23/42; B01J33/00; B01J35/10

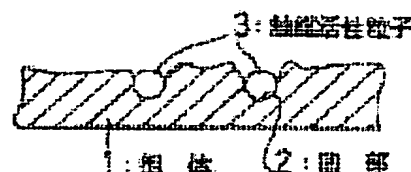
- European: B01D53/94K2C; B01J35/00C; B01J37/02C

**Application number:** JP19970048620 19970205**Priority number(s):** JP19970048620 19970205**Also published as:**

JP3466856 (B2)  
DE19804587 (A1)  
US6083467 (A)

**Abstract of JP 10216517 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve durability and carrying efficiency by covering a catalytically active particle, which is exposed to the surface of a support, with the support at a specified ratio of the whole surface area, regarding an exhaust gas purifying catalyst produced by depositing the catalytically active particle on a support. **SOLUTION:** This exhaust gas purifying catalyst is produced by depositing a catalytically active particle 3 on a support 1 and 20-90% of the whole surface area of the catalytically active particle 3 is covered with the support 1. That is, recessed parts 2 are formed in the support 1 and the catalytically active particle 3 is buried in the part while a part of the particle 3 being exposed to the surface. Since the catalyst is so constituted as to have such a structure in which the catalytically active particle 3 is captured by the support 1 and movement of the particle is inhibited, sintering and deterioration of the catalytic activity due to sintering are prevented and the durability is improved. The catalytically active metal particle to be deposited may be a composite body of a plurality of types of particles and, in this case, a material produced by arranging a second metal particle on the surface of a first metal particle, for example, arrangement of rhodium particle on platinum particle is used and alumina is used as the support.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-216517

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
B 0 1 J 23/46	3 1 1	B 0 1 J 23/46 3 1 1 A
B 0 1 D 53/94		23/42 Z A B A
B 0 1 J 23/42	Z A B	33/00 B
33/00		35/10 3 0 1 G
35/10	3 0 1	B 0 1 D 53/36 1 0 2 A
審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平9-48620

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月5日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 594057668

若林 勝彦

福岡県福岡市東区香椎台2-3-9

(72) 発明者 竹島 伸一

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動

車株式会社内

(72) 発明者 山下 哲也

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動

車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 丈夫

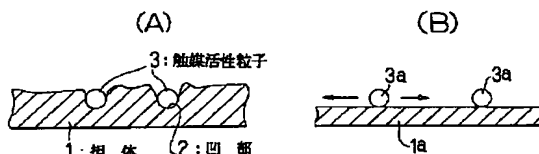
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化触媒およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 排ガス浄化性能に優れ、かつ触媒活性粒子のシンタリングを防止して耐久性に富んだ排ガス浄化触媒を提供することを目的とする。

【解決手段】 触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子3を担体1に担持させた排気ガス浄化触媒であって、前記担体1に担持されかつ担体1の表面に露出している触媒活性粒子3が、その全表面積の20～90%を前記担体1に覆われていることを特徴としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を担体に担持させた排気ガス浄化触媒において、

前記担体に担持されかつ担体の表面に露出している触媒活性粒子が、その全表面積の20～90%を前記担体に覆われていることを特徴とする排気ガス浄化触媒。

【請求項2】 前記触媒活性粒子が、触媒活性を有する第1の金属粒子の表面に、触媒活性を有する第2の金属粒子を設けた構成であることを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項3】 前記第1の金属粒子が白金であり、かつ前記第2の金属粒子がロジウムであることを特徴とする請求項2に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項4】 前記担体の表面に、前記触媒活性粒子と担体との反応を抑制する反応抑制剤が付着させられていることを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項5】 触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を担体に担持させる排気ガス浄化触媒の製造方法において、

触媒活性粒子を前記担体上に担持させる第1工程と、この触媒活性粒子を担持した前記担体の表面に、その担体と同一材料もしくは他種材料を単層もしくは複層の薄い層状に付着させる第2工程とを有することを特徴とする排気ガス浄化触媒の製造方法。

【請求項6】 触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を担体に担持させる排気ガス浄化触媒の製造方法において、

所定の粒径に前記触媒活性粒子を析出・凝集させた後、その触媒活性粒子の回りに前記担体を生成させることを特徴とする排気ガス浄化触媒の製造方法。

【請求項7】 触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を担体に担持させる排気ガス浄化触媒の製造方法において、

所定の粒径に調製した前記触媒活性粒子を含有するマイクロエマルジョンを、前記担体元素を含有する界面活性剤中に攪拌混合して前記触媒活性粒子を含有するミセルを形成し、該ミセルにおいて前記触媒活性粒子を取り囲むように担体を生成させることを特徴とする排気ガス浄化触媒の製造方法。

【請求項8】 触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を担体に担持させる排気ガス浄化触媒の製造方法において、

白金とロジウムとパラジウムとのうちの少なくとも二種の元素もしくはそれらの各元素の化合物からなる触媒活性粒子を所定の粒径に析出・凝集させた後、その触媒活性粒子の回りに前記担体を生成させることを特徴とする排気ガス浄化触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、排ガスを浄化するための触媒に関し、特に車両の内燃機関から排出される排ガスを浄化するための触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、この種の排気ガス浄化触媒として、白金やパラジウムあるいはロジウムなどの触媒元素を、アルミナなどの担体に担持させた構成のものが知られている。このような排気ガス浄化触媒では、触媒粒子が所定の粒径を維持し、かつある程度均一に分散していることにより、高い浄化能力を示すが、その使用環境は数百度の高温雰囲気であるうえに、最近では空燃比を大きくしたリーンバーン運転が行われるエンジンも開発され、高い酸素濃度の環境とされることもあり、その結果、触媒粒子のシントリングが次第に進行し、触媒の劣化が激しくなる不都合がある。

【0003】従来、触媒粒子の凝集を抑制する技術が種々検討されており、例えば特開平3-186347号公報には、白金やパラジウムなどの触媒活性成分粒子のうゑにマグネシウムを分散させて付着させた構成の触媒が記載されている。これは、マグネシウムをパラジウムなどの触媒活性粒子に固溶させることによりその凝集を防止するものと考えられている。

【0004】また特開平8-131830号公報には、白金およびこれを担持したアルミナの全体をセリア(CeO<sub>2</sub>)で被覆した排気ガス浄化触媒が記載されている。そしてこの公報に記載された触媒では、セリアの酸素吸蔵作用により、白金の酸化およびそれに伴う白金の気相移動を防止し、その結果、白金のシントリングを防止する、とされている。

【0005】さらに特開平7-246343号公報には、触媒活性を有する超微粒子の分散液中に、水の存在下で金属アルコキシドを徐々に溶かして金属アルコキシドの加水分解を生じさせ、これによりコロイド状の金属酸化物を生成させる触媒の製造方法が記載されている。そしてその例として、4nm(ナノメータ)の白金粒子あるいはロジウム粒子を担持した20～40nm程度のシリカゲル粒子を得る例が示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで触媒粒子として使用される貴金属粒子のシントリングは、比較的低温度から起こる粒子移動によるシントリングと、比較的高温度で起こる原子移動によるシントリングとがあるが、上述した特開平3-186347号公報に記載された発明は、マグネシウムの固溶により触媒活性粒子の凝集を防止するものであって、粒子の移動自体を阻止もしくは抑制する機能がないので、必ずしも充分にはシントリングを防止できず、触媒活性が時間と共に低下する傾向が大きい。

【0007】また上記の特開平8-131830号公報に記載された触媒では、セリアの酸素吸蔵作用によって

酸素のピーク濃度を低下させ、これによって $\text{PtO}_2$ の気相移動を防止するものであるが、それより低温度で生じる粒子移動を阻止することは難しく、結局は、白金などの触媒粒子のシンタリングによって活性が次第に低下する問題があった。

【0008】さらに上記の特開平7-246343号公報に記載された触媒の製造方法では、触媒活性のある超微粒子を生成した後に、担体を生成することになるが、その超微粒子の分散液中に担体原料の金属アルコキシドを溶かすために、粒径の揃った金属酸化物粒子を得ることが難しく、またその金属酸化物粒子の表面に、触媒活性のある超微粒子を吸着させた構造になるから、触媒粒子の移動、特に粒子移動を阻止もしくは抑制する機能を付与することが困難である。したがってこの方法によって得られる触媒においても、触媒粒子のシンタリングを飛躍的に抑制することは困難であり、未だ改善するべき余地があった。

【0009】この発明は、上記の事情を背景にしてなされたものであり、触媒元素粒子の粒径や担持の形態を制御して耐久性に優れ、また担持効率を向上させることのできる排ガス浄化触媒およびその触媒を製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】上記の目的を達成するために、請求項1の発明は、触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を担体に担持させた排ガス浄化触媒において、前記担体に担持されかつ担体の表面に露出している触媒活性粒子が、その全表面積の20～90%を前記担体に覆われていることを特徴とする排ガス浄化触媒である。

【0011】ここで触媒活性粒子の露出の程度は、一例として透過電子顕微鏡（TEM）暗視野像で粒径を測定する一方、一酸化炭素ガスの化学吸着により、触媒活性粒子の表面に一酸化炭素分子を吸着させて、その吸着量から表面に出ている触媒活性粒子の表面積（原子数）を求め、これから触媒活性粒子の粒径を求め、そしてこれらの粒径の比として表すことができる。すなわち  
露出率＝（TEM観察による粒径）／（CO吸着による粒径）

したがってこの請求項1の触媒では、触媒活性粒子が担体に大きく埋没した状態になり、その触媒活性粒子の移動が担体によって阻止されるので、シンタリングおよびそれに起因する触媒活性の低下が防止される。すなわち耐久性が向上する。

【0012】また請求項2の発明は、請求項1における触媒活性粒子が、触媒活性を有する第1の金属粒子の表面に、触媒活性を有する第2の金属粒子を設けた構成とされているものである。

【0013】したがって請求項2の発明では、請求項1の発明と同様な作用を生じることに加え、第1の金属粒

子の上に設けられた第2の金属粒子が高い触媒活性を示し、その結果、第2の金属粒子の量が少なくても、全体として活性の優れた触媒とすることができる。すなわち触媒元素の使用量を削減することができる。

【0014】さらに請求項3の発明は、請求項2における前記第1の金属粒子を白金とし、かつ前記第2の金属粒子をロジウムとしたものである。

【0015】したがってこの請求項3の発明では、ロジウムと担体との反応を阻止して、ロジウムを粒子状態に維持できるので、その担持効率を向上させることができ、換言すれば、ロジウムの使用量を削減し、触媒活性を低下させることなく低廉化することができる。

【0016】請求項4の発明は、請求項1の担体の表面に、その担体と触媒活性粒子との反応を抑制する反応抑制剤を付着させた構造であることを特徴とするものである。

【0017】したがって請求項4の発明によれば、請求項1の発明と同様な作用に加え、触媒活性粒子と担体との反応を防止して、触媒活性粒子を活性の高い状態に維持でき、その結果、触媒全体としての耐久性を向上させることができる。

【0018】他方、請求項5の発明は、触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を担体に担持させる排ガス浄化触媒の製造方法において、触媒活性粒子を前記担体上に担持させる第1工程と、この触媒活性粒子を担持した前記担体の表面に、その担体と同一材料もしくは他種材料を単層もしくは複層の薄い層状に付着させる第2工程とを有することを特徴とする方法である。

【0019】したがって請求項5の発明によれば、第2工程で新たに付着させられた材料によって触媒活性粒子を、その露出度（被覆度）が所定の値になるように埋め込むことができ、その結果、触媒活性粒子の移動を抑制もしくは防止してシンタリングによる耐久性の低下を防止することができる。

【0020】また請求項6の発明は、触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を担体に担持させる排ガス浄化触媒の製造方法であって、所定の粒径に前記触媒活性粒子を析出・凝集させた後、その触媒活性粒子の回りに前記担体を生成させることを特徴とする方法である。

【0021】したがって請求項6の発明によれば、触媒活性粒子を、その露出度（被覆度）が所定の値になるように担体中に埋め込むことができ、その結果、触媒活性粒子の移動を抑制もしくは防止してシンタリングによる耐久性の低下を防止することができる。

【0022】さらに請求項7の発明は、触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を担体に担持させる排ガス浄化触媒の製造方法であって、所定の粒径に調製した前記触媒活性粒子を含有するマイクロエマルジョンを、前記担体元素を含有する界面活性剤中に攪拌混合し

て前記触媒活性粒子を含有するミセルを形成し、該ミセルにおいて前記触媒活性粒子を取り囲むように担体を生成させることを特徴とする方法である。

【0023】したがってこの請求項7の発明によれば、触媒活性粒子を含有するマイクロエマルジョンの界面で担体元素の加水分解が進行するので、触媒活性粒子を埋め込むように担体が生成し、しかも担体が触媒活性粒子に対してきわめて大きく成長する。その結果、この発明の方法で得られる触媒は、触媒活性粒子を担体中に所定の露出度（被覆度）となるように埋め込んだ構造になり、粒子移動を阻止してシンタリングの生じにくい触媒とすることができる。

【0024】そして請求項8の発明は、触媒元素もしくはその化合物からなる活性粒子を担体に担持させる排ガス浄化触媒の製造方法であって、白金とロジウムとパラジウムとのうちの少なくとも二種の元素もしくはそれらの各元素の化合物からなる触媒活性粒子を所定の粒径に析出・凝集させた後、その触媒活性粒子の回りに前記担体を生成させることを特徴とする方法である。

【0025】したがって請求項8の発明によれば、いずれか一種の触媒活性粒子の上に他の触媒活性粒子を付着させた構造とすることができ、それに伴って該他の触媒活性粒子と担体との反応を抑制してその触媒活性を高い状態に維持できる触媒が得られる。

【0026】

【発明の実施の形態】つぎにこの発明を更に具体的に説明する。この発明の排ガス浄化触媒は、触媒活性粒子を担体に担持させたものであり、この点では従来のものと同様であるが、その担持の形態が特徴的であり、この発明では、触媒活性粒子の全表面積の20～90%が担体によって覆われている。換言すれば、触媒活性粒子は、その露出率が10～80%となるように、担体に埋没した状態に担持されている。これを概念的に図示すれば、図1の(A)のとおりであり、担体1に凹部2が形成され、ここに触媒活性粒子3がその一部を露出させた状態に埋没している形態である。ここで、触媒活性粒子3の粒径は、1～3nm程度である。

【0027】これと対比して従来の触媒活性粒子の担持の形態を図1の(B)に概念的に示してある。これは、含浸法によって担体1aに触媒活性粒子3aを担持させた場合、あるいは担体1aに触媒活性粒子3aを吸着させた場合の例であり、触媒活性粒子3aの大きさに対して相対的に平坦面と見なすことのできる担体1aの表面に触媒活性粒子3aが付着している形態である。

【0028】したがってこの発明の触媒では、触媒活性粒子を担体によっていわゆる機械的に捕捉し、その移動を阻止した構造となっている。これに対して従来の触媒では、触媒活性粒子の多くが、実質的な平面上に配置されているだけであってその移動の自由度が高くなっている。

【0029】またこの発明で触媒活性粒子の全表面積の20～90%（被覆率20～90%）を担体で覆ったのは、以下の理由による。触媒活性粒子を担体に埋没させた担持形態は、一例として後述するいわゆるマイクロエマルジョン法によって作ることができ、その場合の触媒活性粒子（一例として白金粒子）の平均粒径と被覆率との関係を示すと、図2のとおりである。なお、図2において、■印は新品の状態を示し、また▲印は空気中で700℃、48時間加熱した後の状態を示している。この図2から知られるように、被覆率が20%より低いと、加熱後の粒径の増大が顕著であり、シンタリング防止効果が十分に得られなくなる。

【0030】一方、白金触媒による窒素酸化物の50%浄化温度を測定した結果を図3に示す。この図3から知られるように、被覆率が90%を超えると浄化温度が高くなり、触媒活性が当初から低下してしまい、実用に適さなくなる。したがってこの発明では、被覆率を20～90%とした。なおここで、被覆率は、前述した露出率に基づき、(100-露出率)%として求められる。

【0031】またこの発明における触媒活性粒子とされる金属元素は、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、オスミウム(Os)、金(Au)、銀(Ag)などを一種以上含有する金属あるいは金属酸化物粒子である。またこの発明で使用される担体は、各種のアルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニア、セリア、マグネシア、酸化錫、酸化アンチモンなどを一種以上含有する金属酸化物である。

【0032】さらにこの発明では、担持される触媒活性のある金属粒子は、複数種類の粒子を複合させたものであってもよく、その場合、第1の金属粒子の表面に第2の金属粒子を配置した構成とする。その最も典型的な例は、図4に概念的に示すように、白金粒子3の上にロジウム粒子4を配置し、担体1としてアルミナを用いた例である。このような他種類金属担持貴金属を触媒活性粒子とすることにより、貴金属粒子によって担持されている他種類金属粒子と担体との親和性が高い場合、該他種類金属粒子が担体と反応して触媒活性を失うことを防止でき、金属粒子の担持効率を向上させることができる。換言すれば、少量の触媒活性粒子によって排ガス浄化能力の高い触媒を得ることができる。

【0033】このような複数種類の触媒活性材料を使用する場合であっても、上記の例示した各金属および金属酸化物を適宜選択して使用できる。その組合せを例示すれば、上記の白金粒子の上にロジウム粒子を担持させた構成、パラジウム粒子の上にロジウム粒子を担持させた構成、白金粒子の上にパラジウム粒子を担持させた構成とすることができる。これらのうち、ロジウムを使用する場合、これを他の金属粒子の上に配置するのは、担体として一般的なアルミナなどの金属酸化物とロジウムと

の親和性が高いので、ロジウムがアルミナの表面に広がった構造になって触媒活性を失うことを防止するためである。さらに金属粒子とこれに担持される他種類金属粒子との量的な割合(重量割合)は、一例として、前者が“6”に対して後者が“1”の割合である。

【0034】上述のように触媒活性を有する金属には、担体を構成しているアルミナなどの金属酸化物との親和性が高いものがあり、このような触媒物質と担体物質との組合せを採用した場合、触媒物質が担体の表面に広く広がってしまい、触媒活性が低下することがある。これを防ぐためにこの発明の排ガス浄化触媒は、前述した担体により触媒活性粒子を被覆する構造に加え、担体との反応を抑制する物質を、担体の表面で触媒活性粒子の周囲に選択的に形成した構造とすることができる。

【0035】このような構造とする場合、触媒貴金属粒子は、一例として2~10nmの粒径に調製し、その周囲に反応抑制物質を濃度高く担持させる。その触媒貴金属粒子としては前述した各種の金属もしくは金属酸化物を使用できる。また反応抑制物質としては、バリウム、ジルコニウム、ランタン、ネオジウム、プラセオシウム、シリコン等の化合物を採用することができる。これらのうち、触媒金属としてパラジウムを採用した場合には、反応抑制物質としてバリウム化合物を用い、またロジウムを触媒金属とした場合には、ジルコニウム化合物を反応抑制物質とすることが好ましい。

【0036】反応抑制物質を触媒活性粒子に担持した構造を概念的に示すと図5のとおりであって、例えば担体1の表面のうちパラジウム粒子5の周囲に炭酸バリウム層6が形成された構造である。なお、触媒活性粒子と反応抑制物質との量的な割合(重量割合)は、前者の“1”に対して後者を“50”程度にする。

【0037】つぎにこの発明による排ガス浄化触媒の製造方法について説明する。上述したように、この発明の排ガス浄化触媒は担体による触媒活性粒子の被覆率が20~90%であり、これを製造する場合、触媒活性粒子を担持した粉末の表面に、さらに薄い層を形成する方法を採ることができる。すなわち第1工程として、担体に触媒活性粒子を担持させた粉末を作る。その触媒活性粒子として使用できる貴金属あるいは金属酸化物、および担体として使用できる金属酸化物は、それぞれ上述したとおりである。

【0038】この第1工程では、触媒元素もしくはその化合物からなる触媒活性粒子を含有する溶液に、担体粉末を攪拌・混合することにより、触媒活性粒子を担体に付着させ、その後、還元などの適当な処理を施すことにより、触媒活性粒子を担体上に担持させることができる。その場合、触媒活性粒子の粒径を2~10nm程度に調製することが好ましく、そのための処理として、例えば白金粉末の場合には、ジニトロアンミンPt溶液を使用し、これにγ-アルミナ粉末を混合した後、還元処

理すればよい。その還元処理は、水素還元などの適宜の方法でよい。なお、還元して触媒活性粒子を生成することのできる溶液として、白金については、テトラアンミンPt溶液などを使用することができる。またロジウムについては、塩化ロジウム溶液、硝酸ロジウム溶液などを使用することができる。さらにパラジウムについては、塩化パラジウム溶液、硝酸パラジウム溶液などを使用することができる。

【0039】また第2工程では、担体元素を含有する溶液に、触媒活性粒子を担持させた上記の粉末を攪拌・混合して新たに担体元素を付着させる。その場合の新たな担体の担持量は、溶液の濃度によって調整することができる。具体的には、アルミナを担体とする場合、アルミニウムイソプロポキシドをシクロヘキサンに溶解した溶液を用いることができる。そのほかにアルミニウムブトキシドなどを使用することができる。さらに第2工程で新たに形成する薄い層は、単層もしくは複層であって、例えば原子が複数個積み重なった程度の数nmオーダーの厚さのものであり、基材である粉末の単位表面積(1m<sup>2</sup>/g)あたり、5~20×10<sup>-3</sup>モル程度にする。その結果、触媒活性粒子の被覆率が20~90%になる。

【0040】つぎにマイクロエマルジョン法について説明する。この発明におけるマイクロエマルジョン法は、触媒元素あるいはその化合物の沈殿を含有するマイクロエマルジョンを、担体元素を含有している溶液に攪拌・混合し、その触媒元素を含んでいるミセルの界面で担体元素の化合物の加水分解を生じさせる。すなわち担体元素あるいはその化合物が、相対的に多量に存在している環境あるいはその濃度の高い環境の中に、上記のマイクロエマルジョンを混合し、触媒元素あるいはその化合物の沈殿の回りて担体を生成させる方法である。したがって得られる触媒金属担持担体の粉末の粒径は、触媒活性粒子の粒径に対して格段に大きく、触媒活性粒子がほぼ均一に分散しているものとなる。なお、その分散の割合は、一例として、20%である。

【0041】この発明の方法では、触媒元素の水溶性金属化合物を含む水溶液が超微粒子状の液滴として存在するマイクロエマルジョンを使用し、その金属化合物を沈殿もしくは還元して不溶化し、その不溶化した触媒元素を含有する溶液を超微粒子状の液滴(マイクロエマルジョン)として分散させた分散液を使用する。その触媒金属源となる金属塩は、前述した特開平7-246343号公報に例示されているものを使用することができ、塩化Pt酸溶液、塩化Rh酸溶液、ジニトロアンミンPt溶液、硝酸Rh溶液、硝酸Pd溶液、塩化Pd溶液、テトラアンミンPt溶液などを使用することができる。

【0042】また、上記の超微粒子状の液滴の中で触媒金属元素を含む沈殿を生じさせる場合には、塩化アンモニウムのマイクロエマルジョンを使用し、Pt塩化アン

モニウムやRh塩化アンモニウムの沈殿を生じさせることができる。また還元処理して触媒金属の粒子を生成させる場合には、ヒドラジン・1水和物によってジニトロアンミンPtや硝酸Pt、硝酸Rh、硝酸Pdなどを還元してそれらの粒子を生成させることができる。その場合、ヒドラジン・1水和物はマイクロエマルジョンとして使用する。これ以外の還元処理のための方法としては、水素化ホウ素ナトリウムによって還元する方法、H<sub>2</sub>ガスのバブリングによって還元する方法などを挙げることができる。

【0043】上述の溶液を使用して沈殿を生じさせる場合、図6に白金の例を示すように、時間の経過と共に沈殿が凝集して粗大化し、それに伴って得られる触媒活性粒子の粒径も大きくなるから、目的とする粒径の触媒活性粒子を得るためには、沈殿を生じさせる時間を制御すればよい。また還元することにより触媒活性粒子を生成する場合、還元剤との攪拌混合時間によって粒子の粒径が増大するので、結局、還元処理時間によって粒径を制御することができる。

【0044】上記のマイクロエマルジョンの分散媒となる有機溶媒は、前述した特開平7-246343号公報に記載されたものを使用することができ、例えば、シクロヘキサン、ベンゼンなどの炭化水素、ヘキサノールなどの直鎖アルコール、アセトンなどのケトン類の一種を単独で、あるいは複数種類を適宜混合して使用することができる。また界面活性剤についても上記の特開平7-246343号公報に記載されたものを使用することができ、リエチレングリコール-p-ノニルフェニルエーテル(NP-5と略記する)、ペンタエチレングリコールデシルエーテル、ジ-2-エチレンヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、セチルトリメチルアンモニウムブロマイドなどを単独で、あるいは混合して使用することができる。

【0045】この発明の方法で特徴的なプロセスは、触媒金属の沈殿もしくは粒子を含有するマイクロエマルジョンを、金属アルコキシド分散液に対して徐々に攪拌混合することである。これは、上記の特開平7-246343号公報に記載された発明では、マイクロエマルジョンの分散液に対して、金属アルコキシド分散液を徐々に攪拌混合するのとは反対である。したがってこの発明の方法では、金属アルコキシドの濃厚な環境に、触媒活性粒子を含有するマイクロエマルジョンを浸漬することになる。

【0046】このようにすることによって触媒金属化合物(あるいは錯体)の沈殿もしくは触媒活性粒子のあるミセルの界面で、金属アルコキシドを加水分解して担体を生成させる。この発明で使用される金属アルコキシドを例示すれば、アルミニウムイソプロポキシド、チタニウムイソプロポキシド、ジルコニウム t-ブトキシド、テトラエトキシシランなどである。

【0047】金属アルコキシドの加水分解によって、ミセル中の触媒金属の沈殿あるいは粒子を取り囲むように担体が生成し、その結果、触媒金属が担体に埋没した形態で担持される。その触媒活性粒子の被覆率が20~90%となるように加水分解を行う。この被覆率は、加水分解の条件によって制御することができ、界面活性剤の種類、水の量、pHなどを適宜に調整することにより、被覆率を所期の値に制御する。

【0048】なお、上記のマイクロエマルジョン中の触媒金属元素は一種類に限定されないものであって、複数種類の触媒金属元素もしくはその化合物を沈殿もしくは粒子として存在させておいてもよい。これは、例えば複数種類の水溶性金属溶液を超微粒子状に分散液中に分散させておき、これを沈殿させ、もしくは還元して粒子として析出させればよい。その場合、各水溶性金属溶液の濃度を調整することにより、一方の金属粒子に他方の金属粒子を担持させた構造とすることができ、これを前述した方法で担体に埋没させた状態に担持させれば、担体との親和性が強い触媒金属と担体との反応を抑制することができる。その結果、触媒金属の担持効率が向上し、その使用量が少なくても全体としての活性に優れた触媒を得ることができる。

【0049】つぎにこの発明の排ガス浄化触媒の実施例およびその製造方法の実施例を示す。

#### 【0050】

【実施例1】所定量の白金(Pt)の入ったジニトロアンミンPt溶液中に、 $\gamma$ -アルミナ粉末を攪拌しながら1時間浸漬し、濾過、乾燥後、仮焼きしてPt/ $\gamma$ -アルミナ触媒を得る。

【0051】その触媒を600℃で1時間空気中で焼成し、その後水素気流中で400℃で還元し、Pt粒子を生成させる。このときのPt粒子の直径はおおよそ2nm程度になる。

【0052】つぎに、この粉末を、アルミニウムトリイソプロポキシドをシクロヘキサンに溶解した液に、一定時間浸漬し、粉末を濾過する。このときの重量増加分が新たに担持されたアルミニウム分となる。アルミニウムトリイソプロポキシド/シクロヘキサン溶液のAlモル濃度を調節して、アルミニウム担持量を調整する。このときのAl担持量はおおよそ0.1~0.4(mol/A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1mol)で200m<sup>2</sup>/gのアルミナ上に1層~数層の担持量になる。その後、焼成を行い触媒とする。なお、Ptの担持量は、2g/l(担体1リットル)である。

#### 【0053】

【実施例2】マイクロエマルジョン法の一例である。塩化Pt酸5wt%溶液を、0.5M(Mは、モル/リッター)、NP-5/シクロヘキサン溶液に入れ、W/O型マイクロエマルジョン(マイクロエマルジョン1)を作る。次ぎに、Ptモル量の3倍モルの塩化アンモニ

ウムを含む溶液を調整し、同じく別の0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョン（マイクロエマルジョン2）を作る。このときのW/O値はそれぞれ2から20程度に調整する。なお、W/O値は、界面活性剤1モルに対する液滴のモル数である。

【0054】次ぎにこれらマイクロエマルジョン1、2を混合して、室温で所定時間、攪拌混合する。このときマイクロエマルジョン中で、次第に、Pt塩化アンモニウムの沈殿を生成し、この沈殿は時間と共に凝集して粗大になる。（この攪拌はおおよそ10分間行う。）

この沈殿を含有するマイクロエマルジョンを、アルミニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサンに攪拌しながら投入し、アルミニウムの加水分解を行う。シクロヘキサンには水はほとんど溶解しないが、マイクロエマルジョンの非常に広い界面で加水分解反応が起こり、アルミナを生じる。このとき沈殿のあるミセルでは沈殿粒子の周りに加水分解で生成したアルミナが粒子をある程度

（2割～9割）取り囲むように合成される。この加水分解をおおよそ10分間行い、その後、遠心分離、エタノールで洗浄を数度行う。次ぎに乾燥を12時間行う。

【0055】残存する界面活性剤を350℃で空気流通下で燃焼させた後、700℃で空気焼成を2時間行い触媒を得た。なお、Pt粒子の平均粒径は、1.5nm、その担持量は2g/l（担体1リットル）であった。

【0056】上記の実施例1および実施例2で得た触媒と、従来例1として含浸法によってPtをアルミナに担持させた触媒とについて、熱劣化特性および熱劣化後の触媒性能を調べた。なお、白金の担持量は、各実施例および従来例のいずれも、2g/l（担体1リットル）とした。熱劣化特性は、空気中で700℃に加熱し、時間ごとの粒径の変化をもって確認した。なお、粒径の測定は、TEM暗視野像によって行った。測定結果を表1に示す。

【0057】

【表1】

	平均Pt粒子径 (nm)			
	初期	2h	12h	48h
含浸法（従来例1）	0.8	1.5	3.0	5.0
後アルミナコート法（実施例1）	1.5	2.4	2.5	2.5
マイクロエマルジョン法（実施例2）	1.5	2.1	2.1	2.1

表1から知られるように、この発明による実施例1および実施例2の触媒では、触媒活性粒子である白金の粒径が2時間程度経過した時点で40～60%増大したものの、それ以上には増大せずに安定し、シンタリングが進行していないことが認められた。これは、白金粒子が担体に埋没していてその移動が阻止されていることによるものと考えられる。これに対して従来例1では、時間の経過と共に白金粒子の粒径が増大し、48時間経過した時点では、当初の粒径の62.5倍になり、シンタリン

グが進行していることが認められた。

【0058】また熱劣化後の暖気性能について測定した。すなわち空気中で700℃に48時間維持し、その後、炭化水素および一酸化炭素ガスならびに窒素酸化物の濃度がそれぞれ5000ppmC、5000ppm、4000ppmの排ガスを透過させてそれぞれの50%浄化温度を測定した。測定結果を表2に示す。

【0059】

【表2】

	50%浄化温度 (℃)		
	炭化水素	CO	NOx
含浸法（従来例1）	345	324	355
後アルミナコート法（実施例1）	267	233	256
マイクロエマルジョン法（実施例2）	275	246	260

表2から知られるように、この発明の排ガス浄化触媒は、従来に比較して低い温度で十分に浄化性能を示した。このことから、この発明の排ガス浄化触媒は、高温度に晒されても劣化が少なく、シンタリングが進行していないものと考えられる。

【0060】つぎに二種類の触媒金属を同一粒子内に担持させた例を示す。

【0061】

【実施例3】塩化Pt酸と塩化Rh酸との混合溶液（濃

度5wt%）を、PtとRhとの担持量比で調整する。その溶液を、0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョン（マイクロエマルジョン1）を作る。つぎにPtとRhとを加えたモル量の3倍モルの塩化アンモニウムを含む溶液を調整し、同じく別の0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌して添加し、W/O型マイクロエマルジョン（マイクロエマルジョン2）を作る。このときのW/O値は、2から20程度に調節する。



【0062】つぎにこれらのマイクロエマルジョンを混合して、室温で所定時間、攪拌混合する。このときマイクロエマルジョン中で、次第に、PtとRhとの塩が塩化アンモニウムと沈殿を生成し、この沈殿は時間と共に凝集して粗大になる。（この攪拌はおおよそ10分間行う。）

この沈殿を含有するマイクロエマルジョンをアルミニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサン溶液に攪拌しながら投入し、アルミニウムの加水分解を行う。シクロヘキサンには水は殆ど溶解しないが、マイクロエマルジョンの非常に広い界面で加水分解が起こり、アルミナを生じる。このとき沈殿のあるミセルでは、沈殿粒子の周りに加水分解で生成したアルミナが粒子を、ある程度（2割から9割）取り囲むように合成される。この加水分解をおおよそ10分間行い、その後、遠心分離、エタノールで洗浄を数回行う。つぎに乾燥を12時間行う。

【0063】残存する界面活性剤を350℃で空気流通下で燃焼させた後、700℃で空気焼成を2時間行い触媒を得た。Pt・Rh粒子の平均粒径は、1.5nmであり、その担持量は2g/l（担体1リットル）であった。

【0064】

【実施例4】還元による調整法である。ジニトロアミンPt5wt%溶液および硝酸Rh5wt%溶液を所定量、0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン1）。つぎに、PtとRhとのモル量の3倍モルのヒドラジン・1水和物を含む溶液を調整し、同じく別の0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン2）。このときのW/O値は、それぞれ2から20程度に調節する。

【0065】つぎにこれらのマイクロエマルジョンを混合して、50℃で所定時間、攪拌混合する。このときマイクロエマルジョン中で、次第に、Pt・Rh粒子が生

成し、この粒子は時間と共に凝集して粗大になる。（この攪拌はおおよそ3～10分間行う。）

この沈殿を含有するマイクロエマルジョンを、アルミニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサン溶液に攪拌しながら投入し、アルミニウムの加水分解を行う。シクロヘキサンには水は殆ど溶解しないが、マイクロエマルジョンの非常に広い界面で加水分解が起こり、アルミナを生じる。このときPt・Rh粒子のあるミセルでは粒子の周りに加水分解で生成したアルミナが、粒子をある程度（2割から9割）取り囲むように合成される。この加水分解をおおよそ10分間行い、その後、遠心分離、エタノールで洗浄を数回行う。つぎに乾燥を12時間行う。

【0066】残存する界面活性剤を350℃で空気流通下で燃焼させた後、700℃で空気焼成を2時間行い触媒を得た。Pt・Rh粒子の平均粒径は、1.5nmであり、その担持量は2g/l（担体1リットル）であった。

【0067】これら実施例3および実施例4で得られた触媒について理論空燃比フィードバックにおける暖気性能（50%浄化温度）を測定した。また併せて従来例2および従来例3として、含浸法により作成した触媒、ならびにPtのみを実施例3と同様の方法で担持した触媒（比較例1）およびPtのみを実施例3と同様の方法で沈殿させた（Rhを沈殿させない）触媒（比較例2）について同様の試験をした。なお、各成分の担持量は、Pt1.2g/l（担体1リットル）、Rh0.1g/l（担体1リットル）、γ-アルミナ120g/l（担体1リットル）である。排ガスの炭化水素および一酸化炭素ガスならびに窒素酸化物の濃度は、それぞれ5000ppmC、5000ppm、4000ppmであり、空間速度は25000/hrとした。結果を表3に示す。

【0068】

【表3】

	50%浄化温度(℃)		
	炭化水素	CO	NOx
従来例2	242	218	243
従来例3 (Pt 1.2g/l, Rh 0.1g/l)	221	206	212
実施例3	209	191	196
実施例4	201	187	190
比較例1	250	221	256
比較例2	245	222	242

表3に示す測定結果から知られるように、この発明による排ガス浄化触媒によれば、ロジウム（Rh）の担持量が同一であれば、炭化水素については15～17%程度、一酸化炭素ガスについては13～15%程度、窒素酸化物につ

いては20～22%程度の浄化性能の向上効果が認められる。またロジウム（Rh）の担持量をこの発明のものより4倍に増量した従来触媒と比較しても、5～8%程度の浄化性能の向上効果が認められる。

【0069】また比較例1および比較例2から知られるように、ロジウムを併用することにより触媒性能が向上するが、ロジウムを沈殿させていない（ロジウムを白金粒子に担持させていない）比較例2では、この発明による触媒よりも性能が劣っている。これは、ロジウムが担体であるアルミナと反応してしまい、活性が失われていることによるものと考えられる。

【0070】

【実施例5】還元によりPt/Pd粒子を生成する例である。ジニトロアミンPt5wt%溶液および硝酸Pd5wt%溶液を所定量、0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン1）。つぎに、PtとPdとを加えたモル量の3倍モルのヒドラジン・1水和物を含む溶液を調整し、同じく別の0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン2）。このときのW/O値は、それぞれ2から20程度に調節する。

【0071】つぎにこれらのマイクロエマルジョンを混合して、50℃で所定時間、攪拌混合する。このときマイクロエマルジョン中で、次第に、Pt・Pd粒子が生成し、この粒子は時間と共に凝集して粗大になる。（この攪拌はおおよそ3～10分間行う。）

この沈殿を含有するマイクロエマルジョンを、アルミニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサン溶液に攪拌しながら投入し、アルミニウムの加水分解をおおよそ10分間行う。シクロヘキサンには水は殆ど溶解しないが、マイクロエマルジョンの非常に広い界面で加水分解が起こり、アルミナを生じる。このときPt・Pd粒子のあるミセルでは、粒子の周りに加水分解で生成したアルミナが、粒子をある程度（2割から9割）取り囲むように合成される。その後、遠心分離、エタノールで洗浄を数回行う。つぎに乾燥を12時間行う。

【0072】残存する界面活性剤を350℃で空気流通下で燃焼させた後、700℃で空気焼成を2時間行い触媒を得た。Pt・Pd粒子の粒径は、3nmであり、その担持量は3g/l（担体1リットル）であった。

【0073】この実施例5で得られた触媒では、Pt粒子が非常に微細であり、かつ担体であるアルミナに被覆された状態で担持され、シタリングが生じにくく、従来の含浸法で得た触媒と比較して高い耐久性を示した。またPd粒子がPt粒子に安定して担持された構造となることにより、シタリングの防止効果と併せて排ガス浄化性能を向上させることができた。

【0074】

【実施例6】還元によりPd・Rh粒子を生成する例である。硝酸Pd5wt%溶液および硝酸Rh5wt%溶液を所定量、0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョン

を作る（マイクロエマルジョン1）。つぎに、PdとRhとを加えたモル量の3倍モルのヒドラジン・1水和物を含む溶液を調整し、同じく別の0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン2）。このときのW/O値は、それぞれ2から20程度に調節する。

【0075】つぎにこれらのマイクロエマルジョンを混合して、50℃で所定時間、攪拌混合する。このときマイクロエマルジョン中で、次第に、Pd・Rh粒子が生成し、この粒子は時間と共に凝集して粗大になる。（この攪拌はおおよそ3～10分間行う。）

この沈殿を含有するマイクロエマルジョンを、アルミニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサン溶液に攪拌しながら投入し、アルミニウムの加水分解を行う。シクロヘキサンには水は殆ど溶解しないが、マイクロエマルジョンの非常に広い界面で加水分解が起こり、アルミナを生じる。このときPd・Rh粒子のあるミセルでは、粒子の周りに加水分解で生成したアルミナが、粒子をある程度（2割から9割）取り囲むように合成される。この加水分解をおおよそ10分間行い、その後、遠心分離、エタノールで洗浄を数回行う。つぎに乾燥を12時間行う。残存する界面活性剤を350℃で空気流通下で燃焼させた後、700℃で空気焼成を2時間行い触媒を得た。Pd・Rh粒子の粒径は、3nmであり、その担持量は3g/l（担体1リットル）であった。

【0076】この実施例6で得られた触媒では、Pd粒子の表面にRh粒子が担持された構造となり、その結果、パラジウムと担体を構成しているアルミナとの反応を防止してRh粒子の活性を維持することができ、ガソリンエンジンを理論空燃比付近で運転した場合の窒素酸化物（NOx）の還元性能に優れることが認められた。これに対して従来の含浸法で得た触媒では、ロジウムと担体との反応が激しく生じ、Pd粒子の表面にRh粒子が付着している構造は認められなかった。

【0077】つぎに触媒元素と酸化物担体との反応を防止した触媒およびその製法の例を示す。

【0078】

【実施例7】硝酸Pd5wt%溶液を、0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン1）。つぎに、Pdモル量の3倍モルのヒドラジン・1水和物を含む溶液を調整し、同じく別の0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン2）。このときのW/O値は、それぞれ2から20程度に調節する。

【0079】つぎにこれらのマイクロエマルジョンを混合して、40℃で所定時間、攪拌混合する。このときマイクロエマルジョン中で、次第に、Pdが還元されてP

d粒子が生成し、時間と共に凝集して粒子径が大きくなっていく。(この攪拌はおおよそ3~10分間行う。このとき粒子の大きさはおおよそ3nmである。)

このPd粒子を含有するマイクロエマルジョンを、アルミニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサン溶液に攪拌しながら投入し、アルミニウムの加水分解を行う。シクロヘキサンには水は殆ど溶解しないが、マイクロエマルジョンの非常に広い界面で加水分解が起こり、アルミナを生じる。このとき粒子のあるミセルでは、粒子の周りに加水分解で生成したアルミナが、粒子をある程度(2割から9割)取り囲むように合成される。この加水分解をおおよそ10分間行い、その後、遠心分離、エタノールで洗浄を数回行う。つぎに乾燥を12時間行う。

【0080】残存する界面活性剤を350℃で空気流通

下で燃焼させた後、700℃で空気焼成を2時間行い触媒を得た。Pdの担持量は2g/l(担体1リットル)である。

【0081】この触媒について炭化水素の酸化還元特性について試験した。また比較のために、従来の含浸法によりPdを2g/l(担体1リットル)担持した触媒(従来例4)、および5g/l(担体1リットル)担持した触媒(従来例5)のそれぞれについて同様に試験した。なお、試験条件は、 $\gamma$ -アルミナの担持量が120g/l(担体1リットル)、空間速度が25000/h<sub>r</sub>、O<sub>2</sub>が6%、炭化水素(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)の濃度が200ppmCである。結果を表4に示す。

【0082】

【表4】

	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 50%浄化温度(℃)
従来例4	245
従来例5 Pd 5g/l 担持	190
実施例7	194

この表4に示すように、この発明の触媒は、Pd粒子の粒径が小さく、かつ担体に埋没した状態に担持されているために、従来の触媒に対して20%以上の性能の向上が認められ、Pdの担持量を2.5倍とした従来例5とほぼ同様な性能を得ることができた。したがってこの発明によれば、触媒金属の使用量を削減することができる。

【0083】

【実施例8】硝酸Pd 5wt%溶液を、0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る(マイクロエマルジョン1)。つぎに、Pdモル量の3倍モルのヒドラジン・1水和物および5倍モルの酢酸バリウムを含む溶液を調整し、同じく別の0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る(マイクロエマルジョン2)。このときのW/O値は、それぞれ2から20程度に調節する。

【0084】つぎにこれらのマイクロエマルジョンを混合して、炭酸ガスをバブリングしながら、40℃で所定時間、攪拌混合する。このときマイクロエマルジョン中で、次第に、Pdが還元されてPd粒子が生成し、同時にバリウムが炭酸バリウムとして沈殿する。Pd粒子および炭酸バリウム粒子は、時間と共に凝集して粒子径が大きくなっていく。(この攪拌はおおよそ3~10分間行う。このときPd粒子の大きさはおおよそ3nmである。バリウムの粒子径は未測定。)

このPd粒子を含有するマイクロエマルジョンを、アル

ミニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサン溶液に攪拌しながら投入し、アルミニウムの加水分解を行う。シクロヘキサンには水は殆ど溶解しないが、マイクロエマルジョンの非常に広い界面で加水分解が起こり、アルミナを生じる。このとき粒子のあるミセルでは、粒子の周りに加水分解で生成したアルミナが、粒子をある程度(2割から9割)取り囲むように合成される。この加水分解をおおよそ10分間行い、その後、遠心分離、エタノールで洗浄を数回行う。つぎに乾燥を12時間行う。

【0085】残存する界面活性剤を350℃で空気流通下で燃焼させた後、700℃で空気焼成を2時間行い触媒を得た。Pdの担持量は2g/l(担体1リットル)、 $\gamma$ -アルミナの担持量は120g/l(担体1リットル)である。

【0086】上記の実施例7の触媒と実施例8の触媒とについて高温リーン耐久を行った後に、炭化水素の浄化性能の試験を行った。なお、高温リーン耐久は、空燃比(A/F)を22として700℃、50時間とした。浄化性能の試験条件は、上記の実施例7で述べた条件と同じである。また比較のために上記実施例7で用いた従来例4と、従来の含浸法によってPdを2g/l(担体1リットル)、Baを30wt%担持させた触媒(従来例6)とについて同様の試験を行った。結果を表5に示す。

【0087】

【表5】

	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 50% 浄化温度 (°C)
従来例 4	304
従来例 6 Ba 担持 (30wt/%)	246
実施例 7	245
実施例 8	212

表5の試験結果から知られるように、Baを担持させた実施例8の触媒では、従来の触媒に対して30%以上高い耐久性能を得ることができる。これは、Baが選択的にPd粒子の回りに担持され、アルミナ担体とPd粒子との反応が大幅に抑制されたためと考えられる。

【0088】なお、上記のBaなどの反応抑制元素の沈殿を生じさせる方法は、炭酸ガスバブリング以外に、炭酸水素アンモニウムを使用する方法などがある。

【0089】

【実施例9】硝酸Rh5wt%溶液を、0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン1）。つぎに、Rhモル量の3倍モルのヒドラジン・1水和物を含む溶液を調整し、同じく別の0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン2）。このときのW/O値は、それぞれ2から20程度に調節する。

【0090】つぎにこれらのマイクロエマルジョンを混合して、室温で所定時間、攪拌混合する。このときマイクロエマルジョン中で、次第に、Rhヒドラジン錯体粒子が生成し、沈殿する。Rh沈殿粒子は時間と共に凝集して粒子径が大きくなっていく。（この攪拌は2～20分間行う。このときRh粒子の大きさはおよそ3nmである。）

このRh沈殿粒子を含有するマイクロエマルジョンを、アルミニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサン溶液に攪拌しながら投入し、アルミニウムの加水分解を行う。シクロヘキサンには水は殆ど溶解しないが、マイクロエマルジョンの非常に広い界面で加水分解が起こり、アルミナを生じる。このとき粒子のあるミセルでは、粒子の周りに加水分解で生成したアルミナが、粒子をある程度（2割から9割）取り囲むように合成される。この加水分解をおおよそ10分間行い、その後、遠心分離、エタノールで洗浄を数回行う。つぎに乾燥を12時間行う。

【0091】残存する界面活性剤を350℃で空気流通下で燃焼させた後、700℃で空気焼成を2時間行い触媒を得た。Rhの担持量は1g/l（担体1リットル）、 $\gamma$ -アルミナの担持量は120g/l（担体1リットル）である。

【0092】

【実施例10】上記の実施例9と同様に、硝酸Rh5w

t%溶液を、0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン1）。つぎに、Rhモル量の3倍モルのヒドラジン・1水和物を含む溶液を調整し、同じく別の0.5M、NP-5/シクロヘキサン溶液に攪拌しながら添加し、W/O型マイクロエマルジョンを作る（マイクロエマルジョン2）。このときのW/O値は、それぞれ2から20程度に調節する。

【0093】つぎにこれらのマイクロエマルジョンを混合して、室温で所定時間、攪拌混合する。このときマイクロエマルジョン中で、次第に、Rhヒドラジン錯体粒子が生成し、沈殿する。Rh沈殿粒子は時間と共に凝集して粒子径が大きくなっていく。（この攪拌は2～20分間行う。このときRh粒子の大きさはおよそ3nmである。）

このRh沈殿粒子を含有するマイクロエマルジョンを、初めに、ジルコニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサン溶液に攪拌しながら投入する。即座に、溶液はゾル状になる。2分後、今度は、このゾルを、アルミニウムイソプロポキシド溶解シクロヘキサン溶液に攪拌しながら投入し、残存した水でアルミニウムの加水分解を行う。シクロヘキサンには水は殆ど溶解しないが、マイクロエマルジョンの非常に広い界面で加水分解が起こり、アルミナを生じる。このとき粒子のあるミセルでは、粒子の周りに加水分解で生成したアルミナが、粒子をある程度（2割から9割）取り囲むように合成される。この加水分解をおおよそ10分間行い、その後、遠心分離、エタノールで洗浄を数回行う。つぎに乾燥を12時間行う。

【0094】残存する界面活性剤を350℃で空気流通下で燃焼させた後、700℃で空気焼成を2時間行い触媒を得た。Rhの担持量は1g/l（担体1リットル）、ZrO<sub>2</sub>の担持量は1g/l（担体1リットル）、 $\gamma$ -アルミナの担持量は120g/l（担体1リットル）である。

【0095】この実施例10で得られた触媒の構造を概念的に示すと、図7のとおりであり、Rh粒子7の回りにZrO<sub>2</sub>層8が形成され、さらにその外周にアルミナ層1で形成され、その結果、ZrO<sub>2</sub>層8で被覆したRh粒子7が、担体1であるアルミナに埋没した形態で担持された構造となっている。

【0096】上記の実施例9の触媒と実施例10の触媒とは、構造上、ZrO<sub>2</sub>層8の有無が異なっており、そ

の影響を調べるために、耐久後の暖機特性について実験した。実験条件は、Rhの担持量が2wt%、空間速度が25000/h<sub>r</sub>、一酸化窒素ガス濃度が2500ppm、一酸化炭素ガス濃度が2500ppmである。結

果を表6に示してある。

【0097】

【表6】

	NO50%浄化温度(°C)
実施例9	295
実施例10	256

表6に示す結果から知られるように、ZrO<sub>2</sub>層8を設けた触媒では、浄化性能が約15%向上しており、これは、ZrO<sub>2</sub>層8を形成することにより、Rh粒子の触媒活性の低下が防止されたためである。

【図面の簡単な説明】

【図1】(A)はこの発明の触媒における触媒活性粒子の担持形態を、また(B)は従来の触媒における触媒活性粒子の担持形態を、それぞれ概念的に示す図である。

【図2】この発明の触媒におけるPt粒子の担体による被覆率と加熱後のPt粒子の平均粒子径との関係を示す線図である。

【図3】この発明の触媒における触媒金属の担体による被覆率と窒素酸化物の50%浄化温度との関係を示す線図である。

【図4】この発明でPt粒子の上にRh粒子を担持させ

た構造を概念的に示す図である。

【図5】この発明でPd粒子の周囲に炭酸バリウム層を形成した例を概念的に示す図である。

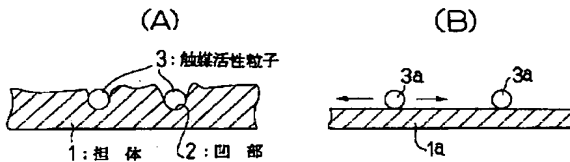
【図6】この発明の方法で沈殿の生成時間と触媒活性粒子の粒径との関係を示す線図である。

【図7】この発明でRh粒子の周囲にZrO<sub>2</sub>層を形成した例を概念的に示す図である。

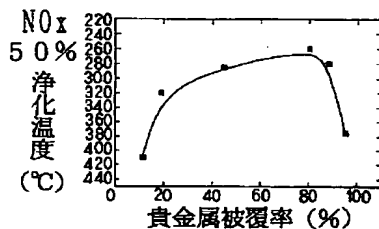
【符号の説明】

- 1 担体
- 2 凹部
- 3 触媒活性粒子
- 4, 7 Rh粒子
- 5 Pd粒子
- 6, 8 ZrO<sub>2</sub>層

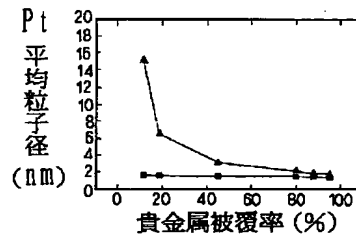
【図1】



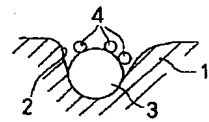
【図3】



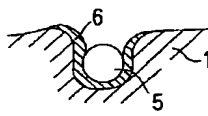
【図2】



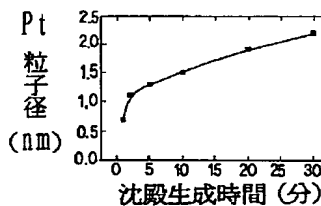
【図4】



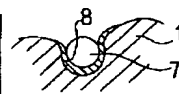
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A

(72)発明者 田中 俊明  
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動  
車株式会社内

(72)発明者 井口 哲  
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動  
車株式会社内

(72)発明者 若林 勝彦  
福岡県福岡市東区香椎台 2 - 3 - 9

(72)発明者 岸田 昌浩  
福岡県福岡市東区筥松 2 - 19 - 12 - 403